



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 05 166 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 05 166.9
㉑ Anmeldetag: 19. 2. 93
㉒ Offenlegungstag: 25. 8. 94

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 L 77/00
C 08 K 3/08
C 08 K 3/10
C 08 K 5/09
C 08 K 5/13
C 08 K 5/17
C 08 K 5/50
C 09 K 15/02
C 09 K 15/32
// (C08K 3/10,3:16,
3:22,3:26,3:28)C08K
7/00

*genehmigt in
Leipzig*

㉑1 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉑2 Erfinder:
Sayed, El Aziz, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen,
DE; Ostlinning, Edgar, Dipl.-Chem. Dr., 4000
Düsseldorf, DE; Hennen, Alban, 5090 Leverkusen,
DE; Heger, Georg, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;
Nielinger, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;
Idel, Karsten, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;
Sommer, Klaus, Dipl.-Phys. Dr., 5060 Bergisch
Gladbach, DE; Audenaert, Raymond, Dr., Hamme,
BE

㉑4 Thermostabile kupferhaltige Polyamidformmassen

㉑7 Die Erfindung betrifft thermo- und UV-stabile Polyamid-
formmassen, enthaltend kolloidales in situ gebildetes Kupfer
sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

DE 43 05 166 A 1

DE 43 05 166 A 1
BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polyamidformmassen mit verbesserter Thermo- und UV-Stabilität neben sehr guten mechanischen Eigenschaften, enthaltend kolloidales in situ gebildetes Kupfer sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Polyamid-Formmassen sind hochwertige Thermoplaste, die sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit, sehr gute mechanische Eigenschaften, hohe Zähigkeit, gute Resistenz gegenüber Chemikalien und leichte Verarbeitbarkeit auszeichnen. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Verstärkung mit Glasfasern, Glaskugeln, mineralischen Füllstoffen und Mischungen aus diesen merklich erweitern. Elastomermodifizierung verbessert die Schlagzähigkeit von Polyamiden. Durch die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten werden immer neue maßgeschneiderte Produkte für spezielle Einsatzgebiete entwickelt.

Es werden immer neue Einsatzgebiete für Polyamid Anwendungen erschlossen. Höhere Anforderungen an mechanische Eigenschaften sind in der Regel mit der Anforderung an eine verbesserte Thermostabilität und evtl. auch UV-Beständigkeit verbunden. Die Anwendungspalette der Polyamide umfaßt Fasern, Folien, Schmelzkleber und Formteile für die Elektro-, Bau-, Möbel- und Automobilindustrie.

Die mangelnde Stabilität der Polyamide gegenüber thermischer Oxidation und Lichteinwirkung ist seit langem bekannt. Viele Stabilisatorsysteme sind in der Literatur veröffentlicht (siehe z. B. Vieweg/Müller; Kunststoff Handbuch Band VI Polyamide, oder GB 908647, DE 12 57 425, DE 26 43 204).

Durch Stabilisatoren wird der oxidative Abbau der Polyamidoberfläche verzögert aber nicht unterbunden. Als Additive zur Thermostabilisierung haben sich in der Praxis Kupfer bzw. Kupfersalze d. h. Cu(I), Cu(II)-Salze oder Kupfer-Komplexe allein oder in Kombination mit Alkalihalogeniden, Phenolische Antioxidantien oder Aminische Antioxidantien bewährt.

Als Maß für die stabilisierende Wirkung von Additiven wird bei Thermostabilisatoren die Abnahme der Schlagzähigkeitswerte nach Lagerung in Umluftöfen bei erhöhten Temperaturen (120—140°C) ermittelt.

Bei der Stabilisierung gegen UV-Strahlung die Zeit bis zur Abnahme des Oberflächenglanzes nach künstlicher Bewitterung in Xenon Weatherometer (Brenner 6000 Watt, Pyrex Filter, Zyklus 102 : 18 min) visuell beurteilt.

Mit den Kupferstabilisatoren erreicht man ausreichende Thermostabilisierung bei den Polyamiden bis zu einer Testtemperatur von 140°C. Auch gegen UV-Strahlen zeigen die Kupferverbindungen gute stabilisierende Wirkung. Hauptsächlich werden hierbei Kupferhalogenide eingesetzt. CuJ und CuBr haben sich als am besten geeignete Cu-Verbindungen erwiesen. Durch die Kombination von Cu-Halogeniden mit Alkalihalogeniden wird die Wirkung der Cu-Salze deutlich verbessert. Als Alkalihalogenidzusatz werden LiBr, KBr oder KJ verwendet. Nachteilig ist die Eigenfarbe der Kupfersalze. Deshalb werden auch farblose Kupferkomplexe in geringem Umfang verwendet.

Im Französischen Patent Nr. 906893 wird feinteiliges elektrochemisch hergestelltes kolloidales Kupfer als Thermostabilisator für Polyamidfolien beschrieben. Seine Wirkung geht jedoch nicht wesentlich über die der genannten Kupfersalze hinaus.

Mit aminischen Antioxidantien erreicht man ebenfalls eine ausreichende Stabilisierung bis 130°C Alterungstemperatur. Aminische Antioxidantien haben aber entweder von vorne herein eine dunkle Eigenfarbe bzw. neigen an der Luft und bei Einwirkung von UV-Strahlung zu starker Verfärbung.

Phenolische Antioxidantien zeigen bis 120°C Alterungstemperatur gute Thermostabilisierungswirkung. Ab 120°C ist die wirksame Zeitspanne der Stabilisierung merklich kurz.

80% des weltweit hergestellten Polyamids geht auf aliphatische Polyamide zurück. Hauptsächlich werden hier PA66, PA6 neben geringen Mengen an PA610 oder PA46 eingesetzt.

Es wird angenommen, daß sich in Gegenwart von Sauerstoff an der Polyamidoberfläche chromophore Gruppen bilden. Diese chromophoren Gruppen absorbieren UV-Licht und bilden freie Radikale, die zur Verwitterung der Oberflächen führen. Deshalb müssen Polyamide gegen UV-Licht stabilisiert werden.

Thermo-Stabilisatoren verzögern in Gegenwart von Sauerstoff die Bildung von Chromophorengruppen und zeigen deshalb auch je nach Wirkungsgrad eine Stabilisierung gegen UV-Strahlung. Nachteilig ist die stärkere Verfärbung heller gefärbter Polyamide nach der Bewitterung bei Kupfersalzen oder aminischen Antioxidantien. Phenolische Antioxidantien zeigen als Stabilisatoren geringfügige UV-Stabilisierende Wirkung. Erst die Kombination von phenolischen Antioxidantien mit Lichtschutzmitteln auf Basis gehinderter Amine (HALS = hindered amines light stabilizer) und UV-Absorbern verleihen Polyamiden sehr gute Witterungsbeständigkeit.

Die Erfindung betrifft Polyamid-Formmassen mit verbesserter Thermostabilität und Witterungsbeständigkeit auf Basis von Polyamid, Copolyamid oder Mischungen aus Polyamiden enthaltend in situ gebildetes elementares feinverteiltes Kupfer als Stabilisator. Die Polyamide können aliphatische oder aromatische Strukturelemente oder deren Mischungen enthalten.

Überraschend wurde gefunden, daß z. B. in Gegenwart von stark reduzierenden Mitteln wie Hypophosphitsalzen, Salzen der Dithionsäuren (dithionite) die Wirkung des Kupferstabilisators deutlich gesteigert wird. Ein Teil des verwendeten Kupferstabilisators wird — wie XANES-Spektren (Spektren der Nahkantenstruktur von durch absorbierte Röntgenstrahlung ausgelösten niederenergetischen Sekundärelektronen) zeigen — in situ zu elementarem Kupfer reduziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind thermostabile, witterungsbeständige Polyamid-Formmassen auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Polyamiden, Copolyamiden oder Mischungen daraus dadurch gekennzeichnet, daß sie neben ionischen oder komplexierten Cu-Stabilisator von 10 bis 2500 ppm bevorzugt 30 bis 2000 ppm in situ gebildetes elementares feinverteiltes Kupfer enthalten. Das elementare Kupfer kann aus dem ionischen oder komplexierten Kupferstabilisator in der Formmasse oder noch vor oder während der Polymerisation der für die Formmasse verwendeten Polyamide in situ gebildet werden. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen, gekennzeichnet durch Reduktion der Mischung von Polyamid

oder deren Ausgangsstoffe mit Kupferstabilisator mit Hilfe von beispielsweise Salzen der hypophosphorigen oder der Dithionsäure. Die Konzentration des Reduktionsmittels beträgt bevorzugt von 10 bis 5000 ppm der fertigen Formmasse.

Geeignete Polyamide sind teilkristalline Polyamide, aromatische oder teilaromatische Polyamide sowie amorphe Polyamide. Bevorzugte Polyamide sind Polyamid 66, PA6, PA46, PA610, PA11, PA12 oder Copolyamide aus diesen sowie Mischungen aus den genannten Polyamiden.

Als Verstärkungsmittel für die erfindungsgemäßen Formmassen werden handelsübliche Glasfasern und/oder Kohlenfasern, Mineralfasern, gegebenenfalls mit Oberflächenbehandlung für Polyamide, eingesetzt.

Als Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Formmassen werden handelsübliche Mineralien wie Kaolin, Wollastonit, Talkum, Glimmer oder Kreide, gegebenenfalls mit Oberflächenbehandlung für Polyamide, verwendet.

Als Elastomermodifizierung für die erfindungsgemäßen Formmassen werden handelsübliche EP(D)M-Kautschuke oder Acrylatkautschuke mit oder ohne funktionelle Kopplungsgruppen verwendet.

Als Verarbeitungsadditive für die erfindungsgemäßen Formmassen werden handelsübliche Gleitmitteln und/oder Nukleierungsmitteln eingesetzt.

Kupferstabilisatoren zur Herstellung des elementaren Kupfers für die erfindungsgemäßen Formmassen sind ionisches oder komplexiertes Kupfer wie z. B. CuJ, CuBr, CuCl, Cu-acetat, Cu-naphtenat, CuCO₃, Cu-hydroxid, CuCN, Kupferhydroxycarbonat oder Kupferkomplexe auf Basis von Aminen, Phosphinen, Phenolen oder Cyaniden.

Diese werden allein oder in Mischung mit Alkalihalogeniden eingesetzt wie z. B. KJ, LiBr, KBr.

Das elementare Kupfer wird in den Formmassen z. B. während der Compoundierung durch Zugabe von Salzen der Hypophosphorige Säure oder Dithionsäure erzeugt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Kupfersalze in ϵ -Caprolactam zu reduzieren und anschließend das ϵ -Caprolactam zu Polyamid 6 zu polymerisieren. Durch Erhöhung der Konzentration des Kupfersalze in Caprolactam und anschließende Reduktion bzw. Polymerisation können Polyamid-Konzentrate mit Kupferstabilisator hergestellt werden, die als Stabilisator-Konzentrate zu handelsüblichen Polyamiden zugegeben werden können.

Durch die Bildung des elementaren Kupfer in situ tritt zum Teil Schwarzverfärbung der Polyamide bzw. der Polyamidformmassen auf.

Folgende Produkte wurden in den nachstehenden Beispielen verwendet:

Polyamid 6 (PA6) = Durethan B 31F® der Bayer AG (rel. Viskosität μ_{rel} : 3, gemessen in 1-%iger Metakresollösung bei 25°C)

Polyamid 66 (PA66) = Durethan A30® der Bayer AG (rel. Viskosität μ_{rel} : 3, gemessen in 1-%iger Metakresollösung bei 25°C)

Natriumhypophosphit, Fa. Merck Darmstadt.

Beispiel 1 bis 5

Die Einsatzstoffe (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) wurden gemischt, in einem Zweischnckenknetzer (ZSK 32 der F& Werner & Pfleiderer) extrudiert und die Glasfasern in die Schmelze dosiert. Die so erhaltenen Stränge wurden granuliert, getrocknet und zu 80 x 10 x 4 mm Stäben gespritzt. Die Izod-Schlagzähigkeit wurde im Vergleich zum Ausgangsprodukt nach Thermoalterung bei 140°C bestimmt (Tab. 1).

Beispiel 6 bis 10

Beispiele 1 bis 5 wurden mit PA66 statt PA6 wiederholt (Tab. 2).

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 1

Beispiel		1	2	3	4	5
		Vergleich	Vergleich	Vergleich	Vergleich	
PA 6	%	70,00	69,95	69,95	69,79	69,74
Glasfaser	%	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
CuJ/KJ (1:3)	%	0,00	0,00	0,00	0,21	0,21
Kolloidales Cu	%	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
Na-Hypophosphit	%	0,00	0,05	0,00	0,00	0,05
IZOD- an nach Thermoalterung bei						
140°C 0 h	KJ/m ²	76	75	76	71	80
500 h	KJ/m ²	33	32	31	43	76
1000 h	KJ/m ²	30	29	29	43	72
Zeit bis zum Glanzverlust nach künstlicher Bewitterung *)	Stunden	700	700	700	1500	3000

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle 2

Beispiel		6	7	8	9	10
		Vergleich	Vergleich	Vergleich	Vergleich	
PA 66	%	70,00	69,95	69,95	69,79	69,74
Glasfaser	%	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
CuJ/KJ (1:3)	%	0,00	0,00	0,00	0,21	0,21
Kolloidales Cu	%	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
Na-Hypophosphit	%	0,00	0,05	0,00	0,00	0,05
IZOD an nach Thermoalterung bei						
140°C 0 h	KJ/m ²	70	69	62	61	73
500 h	KJ/m ²	27	27	28	50	71
1000 h	KJ/m ²	25	28	29	38	64
Zeit bis zum Glanz- verlust nach künstli- cher Bewitterung*)	Stunden	500	500	600	1300	2500

*) Künstliche Bewitterung durchgeführt im ATLAS Xenon Weatherometer 6000W,

Pyrex Filter, Zyklus 102:18,

Patentansprüche

1. Thermostabile witterungsbeständige Polyamidformmasse auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben von 10 bis 5000 ppm ionischem Kupferstabilisator oder komplexem Kupferstabilisator von 10 bis 2500 ppm elementares, fein disperses Kupfer als Stabilisator enthalten, das aus dem ionischen bzw. komplexierten Kupfer in der Formmasse oder noch vor oder während der Polymerisation der für der Formmasse verwendeten Polyamide in diesen in situ gebildet wird.
2. Polyamidformmasse nach Anspruch 1 sind dadurch gekennzeichnet, daß das elementare Kupfer in kolloidaler Form vorliegt.
3. Polyamidformmasse nach den Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß das elementare Kupfer bei einem Compoundierungsschritt der Formmasse in situ aus Kupferverbindungen erzeugt wird.
4. Polyamidformmasse nach Anspruch 1—3 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid aus PA6, PA6, PA46, PA610, PA11 oder PA12 oder Copolyamiden aus diesen sowie Mischungen aus den genannten Polyamiden besteht.
5. Polyamidformmasse nach Anspruch 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß der ionische bzw. komplexierte Cu-Stabilisator aus CuBr, CuJ, CuCl, Cu-Carbonat, Cu-Hydroxycarbonat, CuCN, Cu-Naphtenat oder Kupfer Komplexen auf Basis von Aminen, Phosphinen, Phenolen oder Cyaniden besteht.
6. Polyamidformmasse nach den Ansprüchen 1—5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe Kaolin, Wollastonit, Talkum oder Kreide und/oder Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Kohlefasern oder Mineralfasern allein oder in Mischung enthalten.
7. Verfahren zur Herstellung von Polyamidformmassen nach Anspruch 1—6, durch Mischen von ionischem oder komplexem Kupferstabilisator mit Polyamiden oder deren Ausgangsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das elementare Kupfer durch Reduktion mit Hilfe von Salzen der hypophosphorigen Säure oder der Dithionsäure aus dem Kupferstabilisator erzeugt wird, wobei die Konzentration des Reduktionsmittels von 10 bis 5000 ppm der fertigen Formmasse beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyamidformmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das elementare Kupfer aus Kupfer-Verbindungen vor oder während der Polymerisation eines Teils des Polyamides gebildet wird und das daraus entstandene Konzentrat mit weiterem Polyamid gemischt wird.
9. Verwendung der Formmasse gemäß den Ansprüchen 1—6 zur Herstellung geformter Körper.
10. Formkörper hergestellt aus Formmassen gemäß den Ansprüchen 1—6.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)